

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-299002

出 願 人

Applicant (s):

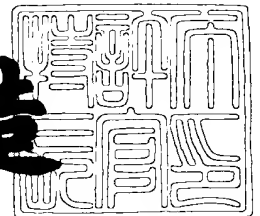
富士写真フイルム株式会社



2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3019360

【書類名】 特許願

【整理番号】 888164

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21K 4/00

【発明の名称】 放射線像変換パネルおよび製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 磯田 勇治

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074675

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柳川 泰男

 【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 055435

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線像変換パネルおよび製造方法

【特許請求の範囲】

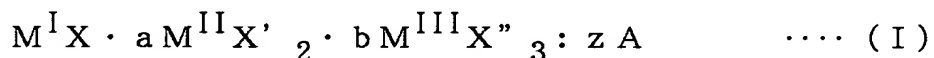
【請求項 1】 基板上に蛍光体からなる蒸着膜を形成することにより蛍光体層を設ける工程を含む放射線像変換パネルの製造方法において、該基板を加熱器により加熱しながら蒸着膜を形成した後、加熱器の出力を段階的に下げて基板を徐々に冷却することを特徴とする放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 2】 電子線蒸着法により蒸着膜を形成する請求項 1 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 3】 基板を 1℃/分以上、20℃/分以下の速度で冷却する請求項 1 または 2 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 4】 蛍光体が輝尽性蛍光体である請求項 1 乃至 3 のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 5】 輝尽性蛍光体が、基本組成式 (I) :



[ただし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し； M^{II} はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し； M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；X、X' 及びX'' はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ の範囲内の数値を表す]

を有するアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体である請求項 4 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のうちのいずれかの項に記載の方法により製造された放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、輝尽性蛍光体の輝尽発光を利用する放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の放射線写真法に代わる方法として、輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、その後に輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得て、得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行われた後、次の撮影のために備えられる。

【0003】

放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその上に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、輝尽性蛍光体層が自己支持性である場合には、必ずしも支持体を必要としない。また、輝尽性蛍光体層の上面（支持体側とは逆の面）には通常、保護層が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【0004】

輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合

剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものや、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されているものも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体または被検体の放射線画像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより、放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【 0 0 0 5 】

また、上記放射線像記録再生方法の別法として本出願人による特願平 1 1 - 3 7 2 9 7 8 号明細書には、輝尽性蛍光体を含有する蓄積性蛍光体層（および放射線吸収性蛍光体層）を有する放射線像変換パネルと、放射線を吸収して紫外乃至可視領域に発光を示す蛍光体を含有する放射線吸収性蛍光体層を有する蛍光スクリーンとの組合せを用いる放射線画像形成方法、並びにそれらの組合せからなる放射線画像形成材料が記載されている。この方法は、被検体を透過した、被検体により回折または散乱された、もしくは被検体から放射された放射線をまず、蛍光スクリーンまたは放射線像変換パネルの放射線吸収性蛍光体層にて紫外乃至可視領域の光に変換した後、その光をパネルの蓄積性蛍光体層にて潜像として蓄積記録する。次いで、このパネルに励起光を照射して蓄積性蛍光体層からの輝尽発光光を光電的に読み取って画像信号に変換し、そして画像信号より放射線の空間的エネルギー分布に対応した画像を再構成するものである。本発明の放射線像変換パネルには、上記方法に用いられるような画像形成材料、すなわち輝尽性蛍光体と放射線を吸収して紫外乃至可視領域に発光を示す蛍光体の両方を含有するパネルや、蛍光スクリーンも包含される。

【 0 0 0 6 】

放射線像記録再生方法（および放射線画像形成方法）は上述したように数々の

優れた利点を有する方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルにあっても、できる限り高感度であってかつ画質（鮮鋭度、粒状性など）の良好な画像を与えるものであることが望まれている。

【 0 0 0 7 】

感度および画質を高めることを目的として、例えば特開昭 6 2 - 4 7 6 0 0 号公報に記載されているように、放射線像変換パネルの製造方法として、輝尽性蛍光体層を気相堆積法的一种である電子線蒸着法により形成する方法が提案されている。この方法は、蒸着源として輝尽性蛍光体または輝尽性蛍光体の原料を用いて、蒸着源に電子銃で電子線を照射して蒸発源を蒸発、飛散させ、金属シートなどの基板表面にその蒸発物を堆積させる（蒸着膜を形成する）ことにより、輝尽性蛍光体の柱状結晶からなる蛍光体層を形成するものである。

【 0 0 0 8 】

気相堆積法により形成された蛍光体層は、結合剤を含有せず、輝尽性蛍光体のみからなり、輝尽性蛍光体の柱状結晶と柱状結晶の間には空隙（クラック）が存在する。このため、高感度であって、高鮮鋭度の画像を得ることができる。さらに、蒸着法ではスパッタ法など他の気相堆積法に比べて、形状が良好で配列の整った柱状結晶を得ることができる。

【 0 0 0 9 】

上記特開昭 6 2 - 4 7 6 0 0 号公報を含めてこれまでに、蒸着法により基板上に蒸着膜を形成する際に、形状の良好な柱状結晶を得るために基板を加熱してもよいことは知られているが、蒸着膜形成後、加熱した基板の温度をどのようにして下げるかについては議論されていない。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、金属や石英などの基板を加熱器で加熱しながら基板上に蛍光体からなる蒸着膜を形成した後、直ちに加熱器の出力を止めると、基板と蒸着膜の熱伝導度がかなり違って基板の降温速度の方が速いために、両者の間に相当な温度差が生じてしまい、結果として、基板と蒸着膜が剥離したり、基板の厚みが薄い場合には基板が反り返ったり、あるいは蒸着膜に応力歪みが残ってその内部に亀

裂が発生し、制御不可能な空隙を形成しがちであることを見出した。このことは、基板（支持体）と蛍光体層との接着性を低下させ、また得られる放射線画像の画質を低下させることになる。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明は、基板（支持体）と蛍光体層との接着性が良好な放射線像変換パネルおよびその製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、蛍光体層中の亀裂が顕著に低減した放射線像変換パネルおよびその製造方法を提供することにもある。さらに、本発明は、高感度であって高画質の放射線画像を与える放射線像変換パネルおよびその製造方法を提供することにもある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基板上に蛍光体からなる蒸着膜を形成することにより蛍光体層を設ける工程を含む放射線像変換パネルの製造方法において、該基板を加熱器により加熱しながら蒸着膜を形成した後、加熱器の出力を段階的に下げて基板を徐々に冷却することを特徴とする放射線像変換パネルの製造方法にある。

【 0 0 1 4 】

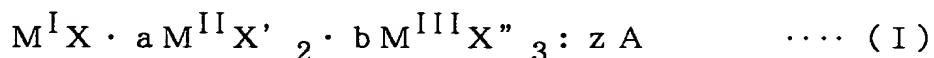
本発明はまた、上記の方法により製造された放射線像変換パネルにもある。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の方法において、電子線蒸着法により蒸着膜を形成することが好ましい。また、基板を 1℃／分以上で 20℃／分以下の速度で冷却することが好ましい。蛍光体は、輝尽性蛍光体であることが好ましく、特に下記基本組成式（I）を有するアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】



【ただし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し； M^{II} はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni

、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し； M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；X、X' 及びX'' はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ の範囲内の数値を表す]

【0017】

以下に、本発明の放射線像変換パネルの製造方法について、輝尽性蛍光体からなる蛍光体層を形成する場合を例にとって詳細に述べる。

蒸着膜形成のための基板は、通常は放射線像変換パネルの支持体を兼ねるものであり、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができるが、特に好ましい基板は、石英ガラスシート；アルミニウム、鉄、スズ、クロムなどからなる金属シート；アラミドなどからなる樹脂シートである。公知の放射線像変換パネルにおいて、パネルとしての感度もしくは画質（鮮鋭度、粒状性）を向上させるために、二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明で用いられる基板についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、基板の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に下塗層（接着性付与層）、光反射層あるいは光吸収層などの補助層が設けられている場合には、それらの補助層の表面であってもよい）には微小な凹凸が形成されていてもよい。

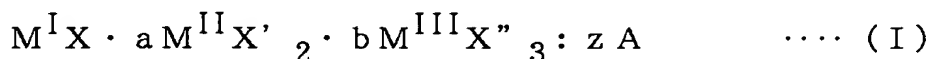
【0018】

輝尽性蛍光体としては、波長が400～900nmの範囲の励起光の照射によ

り、300～500nmの波長範囲に輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が好ましい。
 そのような輝尽性蛍光体の例は、特公平7-84588号、特開平2-193100号および特開平4-310900号の各公報に詳しく記載されている。

【0019】

これらのうちでも、基本組成式（I）：



で代表されるアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は特に好ましい。ただし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し、 M^{II} はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し、 M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し、そしてAはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表す。X、X' およびX'' はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表す。a、bおよびzはそれぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ の範囲内の数値を表す。

【0020】

上記基本組成式（I）中の M^I としては少なくともCsを含んでいることが好ましい。Xとしては少なくともBrを含んでいることが好ましい。Aとしては特にEu又はBiであることが好ましい。また、基本組成式（I）には、必要に応じて、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物を添加物として、 M^I 1モルに対して、0.5モル以下の量で加えてもよい。

【0021】

また、基本組成式（II）：



で代表される希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体も好

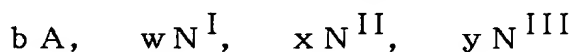
ましい。ただし、 M^{II} はBa、Sr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し、LnはCe、Pr、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Nd、Er、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表す。Xは、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表す。zは、 $0 < z \leq 0.2$ の範囲内の数値を表す。

【0022】

上記基本組成式(II)中の M^{II} としては、Baが半分以上を占めることが好ましい。Lnとしては、特にEu又はCeであることが好ましい。また、基本組成式(II)では表記上F:X=1:1のように見えるが、これはBaFX型の結晶構造を持つことを示すものであり、最終的な組成物の化学量論的組成を示すものではない。一般に、BaFX結晶において X^- イオンの空格子点である F^+ (X^-)中心が多く生成された状態が、600~700nmの光に対する輝尽効率を高める上で好ましい。このとき、FはXよりもやや過剰にあることが多い。

【0023】

なお、基本組成式(II)では省略されているが、必要に応じて下記のような添加物を一種もしくは二種以上を基本組成式(II)に加えてもよい。



ただし、Aは Al_2O_3 、 SiO_2 及び ZrO_2 などの金属酸化物を表す。 $M^{II}FX$ 粒子同士の焼結を防止する上では、一次粒子の平均粒径が $0.1\mu m$ 以下の超微粒子で $M^{II}FX$ との反応性が低いものを用いることが好ましい。 N^I は、Li、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属の化合物を表し、 N^{II} は、Mg及び/又はBeからなるアルカリ土類金属の化合物を表し、 N^{III} は、Al、Ga、In、Tl、Sc、Y、La、Gd及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属の化合物を表す。これらの金属化合物としては、特開昭59-75200号公報に記載のようなハロゲン化合物を用いることが好ましいが、それらに限定されるものではない。

【0024】

また、b、w、x及びyはそれぞれ、 $M^{II}FX$ のモル数を1としたときの仕込み添加量であり、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq w \leq 2$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0$ 。

3の各範囲内の数値を表す。これらの数値は、焼成やその後の洗浄処理によって減量する添加物に関しては最終的な組成物に含まれる元素比を表しているわけではない。また、上記化合物には最終的な組成物において添加されたままの化合物として残留するものもあれば、 $M^{II}FX$ と反応する、あるいは取り込まれてしまうものもある。

【0025】

その他、上記基本組成式(II)には更に必要に応じて、特開昭55-12145号公報に記載のZn及びCd化合物；特開昭55-160078号公報に記載の金属酸化物である TiO_2 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ThO_2 ；特開昭56-116777号公報に記載のZr及びSc化合物；特開昭57-23673号公報に記載のB化合物；特開昭57-23675号公報に記載のAs及びSi化合物；特開昭59-27980号公報に記載のテトラフルオロホウ酸化合物；特開昭59-47289号公報に記載のヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸、及びヘキサフルオロジルコニウム酸の1価もしくは2価の塩からなるヘキサフルオロ化合物；特開昭59-56480号公報に記載のV、Cr、Mn、Fe、Co及びNiなどの遷移金属の化合物などを添加してもよい。さらに、本発明においては上述した添加物を含む蛍光体に限らず、基本的に希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体とみなされる組成を有するものであれば如何なるものであってもよい。

【0026】

ただし、本発明において蛍光体は輝尽性蛍光体に限定されるものではなく、X線などの放射線を吸収して紫外乃至可視領域に（瞬時）発光を示す蛍光体であってもよい。そのような蛍光体の例としては、 $LnTaO_4:(Nb, Gd)$ 系、 $Ln_2SiO_5:Ce$ 系、 $LnOX:Tm$ 系（Lnは希土類元素である）、 CsX 系（Xはハロゲンである）、 $Gd_2O_2S:Tb$ 、 $Gd_2O_2S:Pr$ 、 Ce 、 $ZnWO_4$ 、 $LuAlO_3:Ce$ 、 $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr$ 、 Ce 、 HfO_2 等を挙げることができる。

【0027】

本発明において蛍光体層は、例えば電子線蒸着法により、以下のようにして支持体上に形成することができる。電子線蒸着法では、形状が良好で配列の整った柱状結晶が得られると同時に、蒸着源を局所的に加熱して瞬時に蒸発させるので、蒸着源のうち蒸気圧の高い物質が優先的に蒸発して（例えば、付活剤が蛍光体母体よりも先行して蒸発する）、蒸発源として仕込んだ蛍光体の組成と形成された蛍光体層中の蛍光体の組成とが不一致となるようなことが殆どない。

【 0 0 2 8 】

まず、蒸発源である輝尽性蛍光体、および被蒸着物である基板を蒸着装置内に設置し、装置内を排気して $3 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa 程度の真空度とする。このとき、真空度をこの程度に保持しながら、Ar ガス、Ne ガスなどの不活性ガスを導入してもよい。一方、基板を裏面（蒸着膜が形成されない側）からシーズヒータなどの適当な加熱器を用いて加熱する。基板の温度は、蒸発源材料、基板材料などによっても異なるが、アルカリハライド系輝尽性蛍光体の場合には $100 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲に保持する。

【 0 0 2 9 】

輝尽性蛍光体は、加圧圧縮により錠剤（ペレット）の形状に加工しておくことが好ましい。加圧圧縮は、一般に $800 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ の範囲の圧力を掛けて行う。圧縮の際に、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度に加熱してもよく、また圧縮後、得られた錠剤に脱ガス処理を施してもよい。これにより、蒸発源の相対密度を高めることができる。蒸発源の相対密度が低いと、蛍光体が均一に蒸発しないで蒸着膜の膜厚が不均一となったり、突沸物が基板に付着したり、更には蛍光体自体が不均一に蒸発して蒸着膜中に蛍光体の付活剤や添加物が偏析したりする。さらに、輝尽性蛍光体の代わりにその原料もしくは原料混合物を用いることも可能である。

【 0 0 3 0 】

次に、電子銃から電子線を発生させて、蒸発源に照射する。このとき、電子線の加速電圧を 1.5 kV 以上で、 5.0 kV 以下に設定することが望ましい。加速電圧が 1.5 kV より低いと、電圧が不安定になって、電子線のビームポジションが変動してしまったり、蒸発源の電子線による走査面の形状が変化して蒸発

面を平坦に保つことが困難となる。反対に、加速電圧が5.0 kVより高い場合には、蒸発により気相成長する蛍光体の柱状結晶が不揃いとなる。

【0031】

電子線の照射により、蒸発源の輝尽性蛍光体は加熱されて蒸発、飛散し、基板表面に堆積する。蛍光体の堆積する速度、即ち蒸着速度は一般には0.1～1000 μm /分の範囲にあり、好ましくは1～100 μm /分の範囲にある。

【0032】

電子線照射後、上記の真空度を保った状態で、加熱器の出力を段階的に小さくして基板及びその上の蒸着膜を徐々に冷却する。基板の冷却速度は、基板材料などによっても異なるが、1℃/分以上で20℃/分以下であることが好ましく、特に好ましくは1℃/分以上で10℃/分以下である。冷却速度が1℃/分より遅いと、一連の製造工程において作業性が悪くなる。一方、冷却速度が20℃/分より速いと、蛍光体層内に亀裂が発生しがちである。基板をある程度の温度まで冷却した後、装置内を大気圧に戻し、装置から基板を取り出す。

【0033】

なお、電子線の照射を複数回に分けて行って二層以上の蛍光体層を形成してもよいし、或は複数の電子銃を用いて異なる蛍光体を共蒸着させてもよい。また、蛍光体の原料を用いて基板上で蛍光体を合成すると同時に蛍光体層を形成することも可能である。さらに、蒸着終了後に蛍光体層を加熱処理（アニール処理）してもよい。また、本発明に用いられる蒸着法は上記の電子線蒸着法に限定されるものではなく、抵抗加熱法等の他の蒸着法を利用することもできる。

【0034】

このようにして、輝尽性蛍光体の柱状結晶がほぼ厚み方向に成長した蛍光体層が得られる。蛍光体層は、結合剤を含有せず、輝尽性蛍光体のみからなり、輝尽性蛍光体の柱状結晶と柱状結晶の間には空隙（クラック）が存在する。蛍光体層の層厚は、通常は50～1000 μm の範囲にあり、好ましくは200 μm ～700 μm の範囲にある。

【0035】

なお、基板は必ずしも放射線像変換パネルの支持体を兼ねる必要はなく、蒸着

膜形成後、蒸着膜を基板から引き剥がし、別に用意した支持体上に接着剤を用いるなどして接合して、蛍光体層を設ける方法を利用してもよい。

【 0 0 3 6 】

この蛍光体層の表面には、放射線像変換パネルの搬送および取扱い上の便宜や特性変化の回避のために、保護層を設けることが望ましい。保護層は、励起光の入射や輝尽発光光の出射に殆ど影響を与えないように、透明であることが望ましく、また外部から与えられる物理的衝撃や化学的影響から放射線像変換パネルを十分に保護することができるように、化学的に安定で防湿性が高く、かつ高い物理的強度を持つことが望ましい。

【 0 0 3 7 】

保護層としては、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、有機溶媒可溶性フッ素系樹脂などのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を輝尽性蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護層形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、保護層中には酸化マグネシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、アルミナ等の光散乱性微粒子、パーフルオロオレフィン樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末等の滑り剤、およびポリイソシアネート等の架橋剤など各種の添加剤が分散含有されていてもよい。保護層の層厚は一般に、高分子物質からなる場合には約 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、ガラス等の無機化合物からなる場合には $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【 0 0 3 8 】

保護層の表面には、保護層の耐汚染性を高めるためにフッ素樹脂塗布層を設けてもよい。フッ素樹脂塗布層は、フッ素樹脂を有機溶媒に溶解（または分散）させて調製したフッ素樹脂溶液を保護層の表面に塗布し、乾燥することにより形成することができる。フッ素樹脂は単独で使用してもよいが、通常はフッ素樹脂と膜形成性の高い樹脂との混合物として使用する。また、ポリシロキサン骨格を持つオリゴマーまたはパーフルオロアルキル基を持つオリゴマーを併用することも

できる。フッ素樹脂塗布層には、干渉むらを低減させて更に放射線画像の画質を向上させるために、微粒子フィラーを充填することもできる。フッ素樹脂塗布層の層厚は通常は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある。フッ素樹脂塗布層の形成に際しては、架橋剤、硬膜剤、黄変防止剤などのような添加成分を併用することができる。特に架橋剤の添加は、フッ素樹脂塗布層の耐久性の向上に有利である。

【 0 0 3 9 】

上述のようにして本発明の放射線像変換パネルが得られるが、本発明のパネルの構成は、公知の各種のバリエーションを含むものであってもよい。たとえば、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、上記の少なくともいずれかの層を、励起光を吸収し輝光発光光は吸収しないような着色剤によって着色してもよい（特公昭59-23400号公報参照）。

【 0 0 4 0 】

【実施例】

〔実施例1〕

(1) 蒸着源の作製

臭化セシウム 100g (CsBr 、 0.47 モル)と臭化ユーロピウム 1.8404g (EuBr_3 、 4.7×10^{-3} モル)とを乳鉢で粉碎混合した後、更に攪拌振動器で 15 分間攪拌混合した。得られた混合物を炉内に置いて、 3 分間排気した後、窒素雰囲気下、温度 525°C にて 2 時間焼成した。焼成後、炉内を 15 分間排気して焼成物を冷却した。次いで、得られたユーロピウム付活臭化セシウム ($\text{CsBr} : 0.01\text{Eu}$) 輝光性蛍光体を乳鉢で粉碎した後、圧力 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ にて加圧圧縮して、蒸着用の錠剤を作製した。錠剤に、更に温度 150°C で 2 時間排気して脱ガス処理を施した。

【 0 0 4 1 】

(2) 蛍光体層の形成

アルミニウムの基板（支持体）を蒸着装置内に設置した。装置内の所定位置に上記の蒸着源を置いた後、装置内をディフュージョンポンプで排気して $4.0 \times 10^{-9}\text{kg}/\text{cm}^2$ の真空度とした。一方、基板を裏面からシーズヒータを用いて熱輻射により加熱して、基板裏面の温度を 300°C とした。この時、シーズヒ

ータの温度は400℃であった（以下、温度および温度変化はシーズヒータにおける温度および温度変化である）。次いで、蒸着源に電子銃で加速電圧4.0 kV、60 Wの電子線を照射して、基板上に輝尽性蛍光体を25 μm/分の速度で堆積させた。その後、電子線の照射を止め、そして上記の真空度を保った状態でヒータの出力を徐々に小さくして1℃/分の冷却速度で基板を冷却した。ヒータ温度が250℃を示した時点で、装置内に空気を導入して大気圧に戻し、装置から基板を取り出した。基板上には、幅が約10 μm、長さが約250 μmの蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の蒸着膜（膜厚：250 μm）が形成されていた。

別に、石英の基板（支持体）を用いて、上記と同様にして蒸着膜を形成した。

このようにして、支持体と輝尽性蛍光体層とからなる二種類の放射線像変換パネルをそれぞれ製造した。

【0042】

[実施例2]

実施例1において、電子線照射後、ヒータの出力を変えて10℃/分の冷却速度で基板を冷却したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の放射線像変換パネルを製造した。

【0043】

[実施例3]

実施例1において、電子線照射後、ヒータの出力を変えて20℃/分の冷却速度で基板を冷却したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の放射線像変換パネルを製造した。

【0044】

[比較例1]

実施例1において、電子線照射後、直ちにヒータの出力を止め基板を放冷したこと以外は実施例1と同様にして、比較用の放射線像変換パネルを製造した。

【0045】

[放射線像変換パネルの性能評価]

各放射線像変換パネルの接着性と輝尽性蛍光体層の状態について評価した。

【0046】

(1) 接着性

支持体（基板）と輝尽性蛍光体層との間に剥離が生じているか否かを、目視により観察し、以下の基準にて評価した。

A：剥離は全く生じなかった。

B：剥離は若干生じたが、実用上問題のない程度であった。

C：場合によっては剥離が生じた。

D：剥離が生じた。

【0047】

(2) 輝尽性蛍光体層の状態

輝尽性蛍光体層を深さ方向に切断し、その断面に亀裂があるか否かを電子顕微鏡により観察し、以下の基準にて評価した。

A：亀裂は全く無かった。

B：亀裂は若干あったが、実用上問題のない程度であった。

C：亀裂があった。

D：亀裂が多数あった。

得られた結果をまとめて表1に示す。

【0048】

【表1】

表1

	アルミニウム基板		石英基板	
	接着性	蛍光体層	接着性	蛍光体層
実施例1	A	A	A	A
実施例2	A	B	A	A
実施例3	B	B	A	B

比較例 1

D

D

C

C

【 0 0 4 9 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の方法に従ってヒータの出力を徐々にさげて基板の冷却を行うことにより製造した放射線像変換パネル（実施例 1 ～ 3 ）は、基板材料がアルミニウム、石英のいずれであっても、基板と輝尽性蛍光体層との間に剥離は殆ど発生せず、接着性が良好であった。また、輝尽性蛍光体層内にも亀裂が殆ど生じなかった。

【 0 0 5 0 】

一方、従来の方法に従ってヒータの出力を直ちに止めて基板の冷却を行うことにより製造した放射線像変換パネル（比較例 1 ）は、基板材料がいずれであっても、基板と輝尽性蛍光体層との間に剥離が発生し、また輝尽性蛍光体層内にも亀裂が生じた。特に、アルミニウム基板の場合には剥離、亀裂とも著しかった。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、蒸着膜形成後、加熱器の出力を段階的に小さくして基板を徐冷することにより、蒸着膜が基板から剥離するのを防ぎ、また蛍光体層内部に亀裂が発生するのを顕著に防止することができる。従って、本発明の方法に従って製造された放射線像変換パネルは、高感度であって、かつ鮮鋭度、粒状性など画質の優れた放射線画像を与えることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 支持体と蛍光体層との接着性が良好であって、かつ蛍光体層中の亀裂が顕著に低減した放射線像変換パネルおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に蛍光体からなる蒸着膜を形成することにより蛍光体層を設けて放射線像変換パネルを製造する際に、基板を加熱器により加熱しながら蒸着膜を形成した後、加熱器の出力を段階的に下げて基板を徐々に冷却する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社